



Attorney Docket No. 041358-0270

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
BEFORE THE BOARD OF PATENT APPEALS AND INTERFERENCES**

Applicant: Robert Nakayama *et al.*  
Title: SENSOR FABRICATING METHOD  
Appl. No.: 09/847,885  
Filing Date: 05/02/2001  
Examiner: Brian K. Talbot  
Art Unit: 1762

**REVISED APPEAL BRIEF UNDER 37 C.F.R. § 41.37, AND RESPONSE TO NOTICE  
OF NON-COMPLIANT APPEAL BRIEF**

**MAIL STOP APPEAL BRIEF - PATENTS**

P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 37 C.F.R. § 41.37, and in response to the Notice of Non-Compliant Appeal Brief dated June 12, 2008, this Revised Appeal Brief is being filed, whereby the Appeal Brief fee was previously filed on December 3, 2007. Accordingly, no fee is being submitted with this Revised Appeal Brief. If that previously-paid fee is deemed to be insufficient, authorization is hereby given to charge any deficiency (or credit any balance) to the undersigned deposit account 19-0741. In this Revised Appeal Brief, appropriate corrections to Section 7., Argument, and Section 10., Evidence Appendix, have been made to explicitly address the issues raised in the Notice of Non-Compliant Appeal Brief. Also, Section 5., Summary of the Claimed Subject Matter, has been modified to include a description of claims 24 and 25, for which patentability is separately argued in the "Argument" section of this Revised Appeal Brief.

**1. REAL PARTY IN INTEREST**

The real party in interest is Smiths Detection Inc.

## **2. RELATED APPEALS AND INTERFERENCES**

There are no related appeals or interferences that will directly affect, be directly affected by or have a bearing on the present appeal, that are known to appellant, the assignee, or the appellant's patent representative.

## **3. STATUS OF CLAIMS**

The present appeal is directed to claims 1-12 and 14-25, which are the claims under consideration. A copy of the pending claims 1-12 and 14-25 are attached herein in the Claims Appendix (Section 8). Claim 13 was canceled in a response filed on April 5, 2007, and thus the status of claim 13 is "canceled", and accordingly claim 13 is not on appeal.

## **4. STATUS OF AMENDMENTS**

No amendments are being filed concurrently with this Appeal Brief. The after-final amendment and reply filed on August 24, 2007, has been entered for purposes of appeal, as noted in the Advisory Action dated September 14, 2007.

## **5. SUMMARY OF CLAIMED SUBJECT MATTER**

As described on page 1, lines 11-13 of the specification, the claimed method provides intra-sensor variation using quantitative and qualitative differences in each sensor within the array. Independent claim 1 is directed to a method for fabricating an olfactory sensor on a substrate having a pair of electrodes.

Independent claim 1 further recites:

- a) *depositing at least one conducting material as a first layer onto said substrate having a pair of electrodes, the first layer being capable of sensing a chemical analyte that contacts the first layer;*
- b) *depositing at least one non-conductive or insulating film that is capable of absorbing the chemical analyte that is provided thereon as a second layer, onto said first layer of conducting material, thereby fabricating said sensor; and*
- c) *post-processing said second layer after depositing upon said first layer of conducting material, in order to burn-in the olfactory sensor,*

*wherein said olfactory sensor is comprised of at least one sensor composition, and wherein the chemical analyte is absorbed within the second layer so as to make contact with the first layer; and*

*wherein the post-processing comprises:*

*exposing the second layer to either a non-polar substance or a polar substance,*

*wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period.*

Support for the step a) depositing step in claim 1 may be found, for example, in Figure 3 of the drawings and on page 5, lines 13-27 of the specification.

Support for the step b) depositing step in claim 1 may be found, for example, in Figure 3 of the drawings and on page 6, lines 18-34 of the specification.

Support for the step c) post-processing step in claim 1 may be found, for example, on page 7, lines 18-21 of the specification.

Support for the “exposing the second layer” feature in claim 1 may be found, for example, on page 7, lines 18-32 of the specification.

Support for the “wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period” feature in claim 1 may be found, for example, on page 7, lines 18-32 of the specification.

Independent claim 21 is also directed to a method for fabricating an olfactory sensor on a substrate having a pair of electrodes.

Independent claim 21 further recites:

*a) depositing a first layer of conducting material onto said substrate having a pair of electrodes to form a substrate having a conducting material disposed thereon, the first layer being capable of sensing a chemical analyte that contacts the first layer;*

*b) drying said substrate having a conducting material disposed thereon to remove any solvent;*

*c) depositing a second layer of non-conductive or insulating film that is capable of absorbing the chemical analyte that is provided thereon, onto said first layer of conducting material, to form a fabricated sensor; and*

*d) post-processing said fabricated sensor to cure said second layer,*

*wherein the chemical analyte is absorbed within the second layer so as to make contact with the first layer,*

*wherein the post-processing comprises:*

*exposing the second layer to either a non-polar substance or a polar substance,*

*wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period.*

Support for the step a) depositing step in claim 21 may be found, for example, in Figure 3 of the drawings and on page 5, lines 13-27 of the specification.

Support for the step b) drying step in claim 21 may be found, for example, on page 6, lines 15-17 of the specification.

Support for the step c) depositing step in claim 21 may be found, for example, on page 6, lines 18-34 of the specification.

Support for the step d) post-processing step in claim 21 may be found, for example, on page 7, lines 19-20 of the specification.

Support for the “exposing the second layer” feature in claim 21 may be found, for example, on page 7, lines 18-32 of the specification.

Support for the “wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period” feature in claim 21 may be found, for example, on page 7, lines 18-32 of the specification.

Dependent claims 24 and 25 both recite:

*exposing the second layer to both the non-polar substance and the polar substance at respective saturated vapor concentrations for the non-polar substance and the polar substance,*

*wherein the exposing step is performed at room temperature.*

Support for the “exposing the second layer to both the non-polar substance and the polar substance at respective saturated vapor concentrations” features of claims 24 and 25 may be found on page 7, lines 27-29 of the specification.

Support for the “exposing step is performed at room temperature” features of claims 24 and 25 may be found on page 7, lines 29-30 of the specification.

## **6. GROUNDS OF REJECTION TO BE REVIEWED ON APPEAL**

The issue on appeal is whether the examiner erred:

a) in rejecting claims 1-6, 9, 10 and 14-25 under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over U.S. Patent No. 5,571,401 (Lewis 1) or U.S. Patent No. 6,290,911 (Lewis 2) in view of U.S. Patent No. 5,720,862 (Hamamoto et al.), U.S. Patent No. 5,658,443 (Yamamoto et al.), U.S. Patent No. 6,103,033 (Say et al.) or U.S. Patent No. 6,784,274 (Van Antwerp et al.), further in combination with JP 08-254,520; and

b) in rejecting claims 7, 8, 11 and 12 under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over U.S. Patent No. 5,720,862 (Hamamoto et al.), U.S. Patent No. 5,658,443 (Yamamoto et al.), U.S. Patent No. 6,103,033 (Say et al.) or U.S. Patent No. 6,784,274 (Van Antwerp et al.), further in combination with JP 08-254,520, and still further in combination with U.S. Patent No. 6,572,826 to De Witt et al.

Please note that the rejection in the final Office Action of claim 14 under 35 U.S.C. § 112, 2<sup>nd</sup> paragraph, has been overcome by way of the amendment filed on August 24, 2007, as indicated in the Advisory Action dated September 14, 2007 (which also indicates that the amendment filed on August 24, 2007 would be entered for purposes of appeal).

## **7. ARGUMENT**

It is respectfully submitted that the applied rejections of the pending claims are erroneous for at least the following reasons.

I. Rejection of Claims 1-6, 9, 10 and 14-25 Based on the Combination of Lewis 1 or Lewis 2 in view Hamamoto et al., Yamamoto et al., Say et al. or Van Antwerp et al., and further in combination with JP 08-254,520.

I. a) Independent Claims 1 and 21:

The final Office Action appears to rely on the JP 08-254,520 reference to teach or suggest the “post processing features” that were added to each of the independent claims in a previously-filed reply. Appellants respectfully disagree.

In particular, independent claim 1 recites that the post-processing comprises:

*exposing the second layer to either a non-polar substance or a polar substance, wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period.*

Turning now to JP 08-254,520, that reference discloses that a chemical sensor is composed of a combination of a measuring electrode coated with a chemical sensing film and a reference electrode, whereby the reference electrode is formed by dropping a raw material solution and leaving it under solvent atmosphere which can dissolve or swell, or by heat treating. With all due respect, this description in JP 08-254,520 does not teach or suggest exposing a second layer to either a non-polar substance or a polar substance, and this description in JP 08-254,520 does not teach or suggest performing an exposing step in cycles over a predetermined time period. No exposing in cycles is even hinted at in JP 08-254,520, and thus this rejection is hard to fathom.

To provide further proof of these lack of teachings in JP 08-254,520, a machine language translation of JP 08-254,250 obtained from the Japanese Patent Office (JPO) web site was previously submitted to the PTO with a reply, whereby there is no mention in JP 08-254,250 of exposing a second layer to either a non-polar substance or a polar substance, and there is no mention in JP 08-254,250 of performing an exposing step in cycles over a predetermined time period.

Accordingly, since none of the other cited art of record (that is, Lewis 1, Lewis 2, Hamamoto et al., Yamamoto et al., Say et al. or Van Antwerp et al.) rectifies the above-mentioned deficiencies of JP 08-254,520 (as implicitly acknowledged in the final Office Action), each of the presently pending independent claims 1 and 21 is patentable over the cited art of record. Claims 2-6, 9, 10, 14-20 and 22-25 are patentable over the cited art of record due to their respective dependencies (directly or indirectly) on either base claim 1 or base claim 21.

I. b.) Dependent Claims 24 and 25:

Dependent claims 24 and 25 recite that the exposing step comprises:

*exposing the second layer to BOTH the non-polar substance and the polar substance at respective saturated vapor concentrations for the non-polar substance and the polar substance.*

In its rejection of claims 24 and 25, the final Office Action again relies on JP 08-254,520. However, JP 08-254,520 says nothing about exposing a second layer to both a non-polar substance AND a polar substance at respective SATURATION VAPOR CONCENTRATIONS for the non-polar substance and the polar substance.

Thus, contrary to the assertions made in the final Office Action, the polar substance and the non-polar substance are applied as VAPORS to the second layer, and not as liquids. Since JP 08-254,520 says nothing about exposing a second layer with vapors of a non-polar substance and a polar substance, it is far removed from the specific features recited in claims 24 and 25.

Accordingly, since none of other cited art of record (that is, Lewis 1, Lewis 2, Hamamoto et al., Yamamoto et al., Say et al. or Van Antwerp et al.) rectifies these deficiencies of JP 08-254,520, dependent claims 24 and 25 are patentable for these additional reasons beyond the reasons given above for their respective base claims 1 and 21.

II. Rejection of Claims 7, 8, 11 and 12 Based on the Combination of Lewis 1 or Lewis 2 in view Hamamoto et al., Yamamoto et al., Say et al. or Van Antwerp et al., and further in combination with JP 08-254,520 and Dewitt et al.

Dewitt et al. was merely cited in the final Office Action to teach a chemically sensitive sensor in which the sensing material can be applied by spraying with the use of a mask to apply a coat to specific areas of a substrate (see column 8, lines 25-40 of Dewitt et al.), and thus Dewitt et al. does not rectify the above-mentioned deficiencies of JP 08-254,520, as discussed in Section 7.I.a and Section 7.I.b above. Accordingly, since none of the other cited art of record (that is, Lewis 1, Lewis 2, Hamamoto et al., Yamamoto et al., Say et al., Dewitt et al. or Van Antwerp et al.) rectifies the above-mentioned deficiencies of JP 08-254,520, claims 7, 8, 11 and 12 patentably distinguish over the cited art of record.

**CONCLUSION**

In view of above, Appellants respectfully solicit the Honorable Board of Patent Appeals and Interferences to reverse the rejections of the pending claims and pass this application on to allowance.

Respectfully submitted,

Date June 30, 2008

FOLEY & LARDNER LLP  
Customer Number: 22428  
Telephone: (202) 672-5300  
Facsimile: (202) 672-5399

By Phillip J. Articola  
Phillip J. Articola  
Registration No. 38,819  
Attorney for Applicants



## 8. CLAIMS APPENDIX

### LIST OF THE PENDING CLAIMS (WITH STATUS IDENTIFIERS)

1. (Previously Presented) A method for fabricating an olfactory sensor on a substrate having a pair of electrodes, said method comprising:
  - a) depositing at least one conducting material as a first layer onto said substrate having a pair of electrodes, the first layer being capable of sensing a chemical analyte that contacts the first layer;
  - b) depositing at least one non-conductive or insulating film that is capable of absorbing the chemical analyte that is provided thereon as a second layer, onto said first layer of conducting material, thereby fabricating said sensor; and
  - c) post-processing said second layer after depositing upon said first layer of conducting material, in order to burn-in the olfactory sensor, wherein said olfactory sensor is comprised of at least one sensor composition, and wherein the chemical analyte is absorbed within the second layer so as to make contact with the first layer; and wherein the post-processing comprises:  
exposing the second layer to either a non-polar substance or a polar substance, wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period.
2. (Original) The method according to claim 1, wherein said conducting material comprises carbon black.
3. (Original) The method according to claim 1, wherein said deposition of said conducting material is by aerosol spraying.
4. (Original) The method according to claim 2, further comprising drying said carbon black before deposition of said second layer.
5. (Original) The method according to claim 2, wherein said carbon black layer has a thickness between about 0.01 micron to about 10 microns.
6. (Original) The method according to claim 5, wherein said carbon black layer has a thickness between about 0.1 micron to about 1 micron.

7. (Original) The method according to claim 1, further comprising depositing said first layer of conducting material through a mask.
8. (Original) The method according to claim 7, wherein said mask comprises a plurality of apertures.
9. (Original) The method according to claim 1, wherein said deposition of said first layer of conducting material comprises robotic amateur.
10. (Previously Presented) The method according to claim 1, wherein said deposition of said second layer comprises robotic amateur.
11. (Previously Presented) The method according to claim 1, further comprising depositing said second layer through a mask.
12. (Original) The method according to claim 11, wherein said mask comprises a plurality of apertures.
13. (Canceled).
14. (Previously Presented) The method according to claim 1, wherein said post-processing is selected from the group consisting of vacuum processing, photoactive polymerization and cross-linking.
15. (Previously Presented) The method according to claim 1, wherein said sensor is an array of sensors having a first sensor composition and a second sensor composition, the method further comprising:  
forming at least one sensor in the array of sensors to have a star-shaped configuration and forming at least another sensor in the array of sensors to have a spiral-shaped configuration.
16. (Previously Presented) The method according to claim 15, wherein said first sensor is compositionally different than said second sensor composition.
17. (Previously Presented) The method according to claim 15, wherein said first sensor composition has a different polymer film layer than said second sensor composition.
18. (Original) The method according to claim 1, wherein said substrate comprises a dielectric material.
19. (Original) The method according to claim 1, wherein said substrate further comprises a member selected from the group consisting of a heater, a thermistor and a combination thereof.

20. (Original) The method according to claim 1, wherein said substrate further comprises a member selected from the group consisting of a temperature probe, humidity probe and a combination thereof.

21. (Previously Presented) A method for fabricating an olfactory sensor on a substrate having a pair of electrodes, said method comprising:

a) depositing a first layer of conducting material onto said substrate having a pair of electrodes to form a substrate having a conducting material disposed thereon, the first layer being capable of sensing a chemical analyte that contacts the first layer;

b) drying said substrate having a conducting material disposed thereon to remove any solvent;

c) depositing a second layer of non-conductive or insulating film that is capable of absorbing the chemical analyte that is provided thereon, onto said first layer of conducting material, to form a fabricated sensor; and

d) post-processing said fabricated sensor to cure said second layer, wherein the chemical analyte is absorbed within the second layer so as to make contact with the first layer,

wherein the post-processing comprises:

exposing the second layer to either a non-polar substance or a polar substance, wherein the exposing step is performed in cycles over a predetermined time period.

22. (Original) The method according to claim 21, wherein said sensor is an array of sensors.

23. (Previously Presented) The method according to claim 21, wherein said sensor is an array of sensors having a first sensor composition and a second sensor composition, and wherein the method further comprises:

forming at least one sensor in the array of sensors to have a star-shaped configuration and forming at least another sensor in the array of sensors to have a spiral-shaped configuration.

24. (Previously Presented) The method according to claim 1, wherein the exposing step comprises:

exposing the second layer to both the non-polar substance and the polar substance at respective saturated vapor concentrations for the non-polar substance and the polar substance, wherein the exposing step is performed at room temperature.

25. (Previously Presented) The method according to claim 21, wherein the exposing step comprises:

exposing the second layer to both the non-polar substance and the polar substance at respective saturated vapor concentrations for the non-polar substance and the polar substance, wherein the exposing step is performed at room temperature.

**9. RELATED PROCEEDINGS APPENDIX**

None.

**10. EVIDENCE APPENDIX**

A copy of a machine language translation obtained from the Japanese patent office web site is included in an Evidence Appendix immediately after this page of the Appeal Brief, whereby such a copy was previously submitted as an Attachment to a response filed on August 24, 2007.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-254520

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

G01N 27/333  
G01N 27/28

(21)Application number : 08-068935

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.1996

(72)Inventor : HIRAKUNI SHOICHIRO  
MOCHIZUKI AKIHIKO

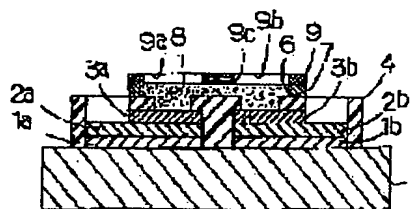
## (54) CHEMICAL SENSOR AND MANUFACTURE OF SENSOR PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce an irregularity in the shape of a membrane when a chemically responsive membrane is formed and to reduce an irregularity in an output by a method wherein the chemically responsive membrane is formed by dropping a material for the chemically responsive membrane and its surface is leveled by executing a heating treatment.

CONSTITUTION: Silver layers 2a, 2b are left, as contact parts for a probe, on silver chloride layers 3a, 3b, and an insulating film 4 is formed. Electrodes and both end sides of the insulating film 4 are left, and a bank body 7 having a slender hole 6 is formed on the insulating film 4.

Then, a tetrahydrofuran solution which contains sodium ionophore, orthonitrophenyl octylether as a membrane solvent and a vinyl chloride copolymer as a carrier is dropped into the slender hole 6, the solvent is volatilized at room temperature and in the air, and a sodium-ion responsive membrane 8 is formed. A sodium-ion sensor plate component which is obtained is put into an oven, and the sodium-ion responsive membrane 8 is melted. After that, the membrane is taken out from the oven so as to be cooled spontaneously, and the sodium-ion responsive membrane 8 is regenerated.



## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the sensor plate of the chemical sensor which measures the ion concentration of specimen liquid, such as blood, and its component.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to measure the ion concentration of specimen liquid, such as blood In the condition of having prepared by making into a pair the specimen liquid measuring electrode and the reference electrode in which the ion sensing membrane was formed on the substrate, having covered by the insulator layer so that a window part might be formed in the tip side of these electrodes, and criteria liquid and specimen liquid having been dropped at these window parts, and having made it the ion conductive state The so-called differential formula ion sensor which connects each electrode to a measuring circuit and measures the potential difference based on the concentration difference of criteria liquid and specimen liquid is known.

[0003] In order to have manufactured this ion sensor, as it proposed by previous application, it etches into the electric conduction pattern of the predetermined configuration which consists of what estranged the strip of the piece of copper by the photolithographic method etc., compared the so-called printed-circuit board, has arranged in the condition, and was made into the pair which stuck copper foil with a thickness of 35 micrometers on the paper polyester insulating substrate, and mirror polishing of the front face of the piece of copper of that pattern is carried out if needed. Subsequently, electrolytic plating is carried out using a commercial gloss silver plating bath, and an about 10-15-micrometer silver larer is formed. Furthermore, it is immersed into the solution of hydrochloric acid, and a several micrometers silver chloride layer is formed in a silver larer front face by carrying out electrolytic formation processing.

[0004] Next, it leaves a part of each edge where a pair each of silver chloride layers face, a front face is covered with the insulator layer which consists of resin, such as an epoxy resin, and a window part is formed. It leaves the window part and the meantime which make these pairs, the thin long hole corresponding to this is formed, and a levee body is further formed on an insulator layer. And the thin long hole containing the above-mentioned window part is made to trickle and dry the ion induction ingredient solution containing the macrocyclic compound called an ionophore, ion exchange resin, etc., and an ion sensing membrane is formed on the silver chloride layer of a window part. Thus, after forming the above-mentioned silver chloride layer, the approach of forming an ion sensing membrane only in the need part of a silver chloride layer has the advantage that there is little futility, by not using many expensive ingredients, such as an ionophore, rather than it forms an ion sensing membrane in the whole like the above.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in case an ion induction ingredient solution is dropped and that spreading film is formed on the silver chloride layer of a window part, it carries out by leaving desiccation of this spreading film in the ordinary temperature in atmospheric air, and when a solvent volatilizes, it is carrying out. Therefore, the volatilization rate of a solvent was not too quick, and the volatilization rate of a solvent was not fixed in the situation of perimeters, such as ambient temperature, and variation arose in the thickness of a dry paint film, and by the ion sensor using this as an ion sensing membrane, variation arose in the output potential, and when the substandard thing was used as the defective, it had become the cause of a yield fall.

[0006] In case the purpose of this invention forms the chemistry induction film by dropping a chemistry induction film ingredient solution only at a required part, it lessens variation in a film configuration, and it is to offer few chemical sensors and sensor plates of variation of an output.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the manufacture approach of the chemical sensor which makes a



pair the specimen liquid measuring electrode which covered the chemistry induction film, and a reference electrode, prepares at least 1 set, and enabled it to measure the concentration of the specific object of specimen liquid in order that this invention might solve the above-mentioned technical problem or [ leaving that spreading film in the solvent ambient atmosphere which makes this chemistry induction film dissolve or swell by forming the above-mentioned chemistry induction film by dropping of the solution of this chemistry induction film ingredient ] -- or the manufacture approach of the chemical sensor to heat-treat is offered.

[0008] or [ moreover, / leaving / in the manufacture approach of a sensor plate of having made into the pair the specimen liquid measuring electrode which covered the chemistry induction film, and the reference electrode, and having prepared the lot on the substrate at least / that spreading film in the solvent ambient atmosphere which makes this chemistry induction film dissolve or swell by forming the above-mentioned chemistry induction film by dropping of the solution of this chemistry induction film ingredient ] -- or the manufacture approach of the sensor plate heat-treat offers.

[0009] Under the present circumstances, the solvent made to dissolve or swell is the same solvent as a chemistry induction film ingredient solution, and, as for heat-treatment, it is desirable that it is more than the glass transition temperature of the chemistry induction film.

[0010]

[Function] if the chemistry induction film which trickled the chemistry induction film ingredient solution, was made to leave in ordinary temperature atmospheric air, and was made to season naturally is left in the dissolution or a swelling solvent ambient atmosphere, the film will dissolve or swell -- flowing -- being easy -- since volatilization of the solvent is controllable slowly -- a front face -- \*\*\*\*\* -- things are made. Moreover, since the chemistry induction film is softened, it becomes easy to flow by heat-treating and Contol of the cooling rate can be carried out, a front face is \*\* carried out. Thus, equalization of a film configuration is made.

[0011]

[Example] Next, the example of this invention is explained based on a drawing. First, as shown in drawing 1 and 2, patterning of the copper foil pasted up on the paper polyester substrate 1 was carried out by the photolithographic method, it ground to the mirror plane by the 2-micrometer diamond slurry, and the copper electrodes 1a and 1b of the predetermined configuration which estranged and compared \*\*\*\*\* and has been arranged in the condition were formed.

[0012] Next, it rinsed, after performing cleaning by the commercial degreaser, and cathode electrolytic degreasing. It was immersed holding after this at the temperature of 30 degrees C in commercial gloss silver plating liquid (the product made from Japanese High grade Chemistry, the JPC TEMPERE resist AGR (2)), electrolysis plating was performed for 2 minutes and 30 seconds by having made a platinum plating titanium mesh into the anode plate by cathode-current-density 10 A/dm<sup>2</sup> (ampere per unit decimeter), and silver larer 2a and 2b with a thickness of 10-15 micrometers were formed.

[0013] After masking so that the contact surface connected with output circuit equipment may not be silver-chloride-ized, then, in the hydrochloric acid of a decinormal Use an operation pole and a platinum electrode into a counter electrode, and a silver-silver chloride electrode is used as a reference electrode for the electrode in which the above-mentioned silver larer was formed. After holding for 60 seconds in initial potential of 80mV using a potentiostat and a function generator, An initial sweep direction is made into the direction of a cathode, a sweep is carried out to -1500mV, a sweep is carried out by trace-speed 50 mV/sec to 80mV of clinches, 5 cycle sweep of for 150mV subtracted from 350mV is carried out by trace-speed 20 mV/sec after that, and the silver chloride layer of a particle is formed preparatorily. This electrode that formed the silver chloride layer preparatorily was used as cathode in the hydrochloric acid of a decinormal after that, electrolytic formation processing of an anode plate and the platinum plating titanium mesh was carried out for 2 minutes and 40 seconds by anodic current-density 0.23 A/dm<sup>2</sup> (ampere per unit DESHI square meter), and the silver chloride layers 3a and 3b were formed on the edge where above-mentioned silver larer 2a and 2b face. Thus, the normal electrode which consists of 1a, 2a, and 3a, and the specimen liquid measuring electrode which consists of 1b, 2b, and 3b are formed.

[0014] It leaves a part of edge approach on above-mentioned silver chloride layer 3a and 3b which faces, and exposed above-mentioned silver larer 2a and 2b as a contact surface of a probe, and an insulator layer 4 is formed with an epoxy resin, a crevice is formed in the former, it leaves a part for the both-ends flank of an electrode and an insulator layer 4 further to this insulator layer 4 between these crevices and these, and the levee body 7 which has the thin long hole 6 corresponding to the former is formed.

[0015] The tetrahydrofuran (THF) solution containing the vinyl chloride copolymer which is the alt.nitrophenyl octyl ether (o-NPOE) and support which are Bis (12 - CROWN- 4) and the film solvent which are a sodium ionophore was dropped in the above-mentioned thin long hole 6, the solvent was volatilized in ordinary temperature and atmospheric air, and the sodium ion sensing membrane 8 was formed. Thus, sodium sensor plate components are done.

[0016] Next, into the well-closed container with a cock, THF is made into constant-rate ON \*\*, and the inside of a container is made into the THF saturation ambient atmosphere. Opening the cock of a container, after it held the sodium sensor plate components in which the above-mentioned ion sensing membrane 8 was formed into this and the sodium ion sensing membrane fully dissolved, THF was vaporized gradually and the ion sensing membrane was slowly reproduced over 2 hours or more.

[0017] Thus, the photograph of the obtained sodium ion sensing membrane front face is shown in drawing 3 . This photograph shows that there is no local irregularity in a sodium ion sensing membrane front face. Although the illustration abbreviation was carried out, the film configuration is uniform in the thin long hole 6, and it was checked about other sodium sensor plates of the same lot produced by the same technique that a film configuration is almost the same. If the film configuration is uniform, thickness will also become uniform in each thickness and its variation will decrease.

[0018] The sheet object was further stuck on the above-mentioned levee body 7 of this sodium sensor plate component, the up levee body 9 was formed, and the window parts 9a and 9b corresponding to the above-mentioned crevice and communication hole 9c of a liquid were formed. This completed the differential type sodium ion sensor plate.

[0019] This differential formula sodium ion sensor plate can trickle the standard solution and specimen liquid into each window part 9a and 9b, and can acquire the output value according to that content ion concentration difference by connecting the electrode of the silver larer which carried out [ above-mentioned ] exposure further to the output circuit equipment which carried out the illustration abbreviation. When the reagent solution of the same concentration (sodium ion concentration [Na+] =140mM) was dropped at the window parts 9a and 9b of this differential type sodium ion sensor plate and the variation in an output value ( $\Delta E$ , ideally  $\Delta E = 0$ ) was measured, the probability used as  $\Delta E < 0.5\text{mV}$  was 90% or more.

[0020] In example of comparison 1 example 1, except not regenerating the ion sensing membrane by THF, sodium ion sensor plate components were produced similarly, and the differential type sodium ion sensor plate was similarly produced using this. The photograph of the front face of the ion sensing membrane of sodium ion sensor plate components is shown in drawing 5 . This photograph shows that irregularity is in an ion sensing membrane locally. And the configuration of the ion sensing membrane which irregularity was seen also about the part which carried out the illustration abbreviation in the thin long hole 6, and was formed in the thin long hole 6 was not uniform. Moreover, the film configuration is scattering about other sodium ion sensor plates of the same lot produced by the same technique, and the identity of a configuration was not seen. The probability set to  $\Delta E < 0.5\text{mV}$  when  $\Delta E$  is measured like [ plate / differential / type sodium ion sensor ] an example 1 was 50% or more.

[0021] Sodium ion sensor plate components were produced like example 2 example 1, this was put in into 100-degree C oven, and the sodium ion sensing membrane was fused with heat. For fully fusing, it required for 15 minutes so that the surface state of an ion sensing membrane might be improved. It took out from oven after this, natural radiationnal cooling was carried out, and the sodium ion sensing membrane was reproduced. Thus, the photograph of the obtained sodium ion sensing membrane front face is shown in drawing 4 . This photograph shows that there is no irregularity in a sodium ion sensing membrane front face. Although the illustration abbreviation was carried out, the film configuration is uniform in the thin long hole 6, and it was checked about other sodium sensor plates of the same lot

produced by the same technique that a film configuration is almost the same. When the differential type sodium ion sensor plate was produced like the example 1 after this and  $\Delta E$  was measured, the probability used as  $\Delta E < 0.5 \text{ mV}$  was 90% or more.

[0022] Although the above used the same solvent as the ingredient solution of an ion sensing membrane, you may be the solvent which can dissolve an ion sensing membrane, and the solvent which can be swollen, and more than one may be mixed and a solvent may be used. Moreover, the temperature of the glass transition temperature of an ion sensing membrane, softening temperature, and not only melting temperature but others is sufficient as heat-treatment, if temperature is low, time amount will be required, but if temperature is high, generally it can say time amount being short and ending.

[0023] Although the above described the sodium ion sensing membrane as an example, it can say that the same is said of chemistry induction film [, such as an ion sensing membrane of other type, ], such as a potassium, calcium, magnesium, and hydrogen ion induction film.

[0024]

[Effect of the Invention] Since according to this invention leave the chemistry induction film and it was made to reproduce in the solvent ambient atmosphere which makes the chemistry induction film dissolve or swell, or the chemistry induction film was heat-treated and it reproduced That film configuration can be made almost uniform among other chemistry induction film which could make the film configuration uniform into the chemistry induction film of one sheet, and was formed using the same technique, and variation in the output value of the chemical sensor using this chemistry induction film can be lessened. Thereby, the yield of a product can be raised.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-254520

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/333			G 0 1 N 27/30	3 3 1 Z
27/28	3 3 1		27/28	3 3 1 Z

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-68935  
 (62) 分割の表示 特願平3-117092の分割  
 (22) 出願日 平成3年(1991)2月28日

(71) 出願人 000204284  
 太陽誘電株式会社  
 東京都台東区上野6丁目16番20号  
 (72) 発明者 平國 正一郎  
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘  
 電株式会社内  
 (72) 発明者 望月 明彦  
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘  
 電株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 佐野 忠

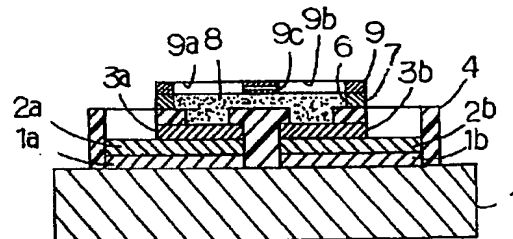
(54) 【発明の名称】 化学センサー及びセンサープレートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】化学センサーの化学感応膜の膜形状を均一にして、出力値のバラツキを少なくする。

【構成】化学感応膜をその溶解又は膨潤する溶媒雰囲気中に放置するか、加熱処理を行う。

【効果】化学感応膜を雰囲気中の溶媒により例えば溶解させてその溶媒を揮発させると、その溶媒の揮発をゆっくりコントロールすることができるので、再生イオン感応膜は膜厚のバラツキが少なく、膜形状が均一になる。また、加熱して化学感応膜を溶融して冷却するときもその冷却速度をコントロールすることにより膜厚のバラツキが少なく、膜形状が均一になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理する化学センサーの製造方法。

【請求項2】 溶解又は膨潤させる溶媒は化学感応膜材料溶液と同じ溶媒であり、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項1の化学センサー。

【請求項3】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理するセンサープレートの製造方法。

【請求項4】 溶解又は膨潤させる溶媒は化学感応膜材料溶液と同じ溶媒であり、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項3のセンサープレート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、血液等の検体液のイオン濃度を測定する化学センサー及びその部品のセンサープレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 血液等の検体液のイオン濃度を測定するには、基板上にイオン感応膜を形成した検体液測定電極と基準電極を一对にして設け、これらの電極の先端側に窓部を形成するように絶縁膜で覆い、これらの窓部に基準液、検体液を滴下し、イオン導電状態にした状態で、それぞれの電極を測定回路に接続して基準液と検体液の濃度差に基づく電位差を測定する、いわゆる差動式イオンセンサーが知られている。

【0003】 このイオンセンサーを製造するには、先の出願で提案したように、例えば紙ポリエステル絶縁基板上に厚さ35 $\mu$ mの銅箔を張りつけた、いわゆるプリント配線基板を、フォトリソグラフィック法等により銅片の細長片を離間して突き合わせ状態に配置して一对としたものからなる所定形状の導電パターンにエッチングし、そのパターンの銅片の表面を必要に応じて鏡面研磨する。ついで、市販の光沢銀メッキ浴を用いて電解メッキし、10～15 $\mu$ m程度の銀層を形成する。さらに塩酸溶液中に浸漬し、電解化成処理をすることにより銀層表面に数 $\mu$ mの塩化銀層を形成する。

【0004】 次に、各一对の塩化銀層の相対するそれぞれの端部の一部を残して表面をエポキシ樹脂等の樹脂からなる絶縁膜で被覆し、窓部を形成する。これらの対をなす窓部及びその間を残し、これに対応する細長孔を形

成してさらに絶縁膜の上に堤体を形成する。そして、イオノフォアと呼ばれる大環状化合物やイオン交換樹脂等を含むイオン感応材料溶液を上記窓部を含む細長孔に滴下し、乾燥させて窓部の塩化銀層の上にイオン感応膜を形成する。このように、塩化銀層の必要部分のみにイオン感応膜を形成する方法は、上記の塩化銀層を形成した後、その全体に上記の如くイオン感応膜を形成するよりも、イオノフォア等の高価な材料を多く用いないことにより無駄が少ないという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、イオン感応材料溶液を滴下し、その塗布膜を窓部の塩化銀層の上に形成する際に、この塗布膜の乾燥を大気中常温で放置することにより行い、溶剤が揮発することにより行っている。そのため、溶媒の揮発速度が速すぎたり、また、雰囲気温度等の周囲の状況で溶媒の揮発速度が一定せず、乾燥塗膜の膜厚にバラツキが生じ、これをイオン感応膜として用いたイオンセンサーではその出力電位にバラツキが生じ、規格外のもを不良品とすると歩留まり低下の原因となっていた。

【0006】 本発明の目的は、必要な部位のみに化学感応膜材料溶液を滴下することにより化学感応膜を形成する際に膜形状のバラツキを少なくし、出力のバラツキの少ない化学センサー及びセンサープレートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するために、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理する化学センサーの製造方法を提供するものである。

【0008】 また、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜をこの化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に放置するか又は加熱処理するセンサープレートの製造方法を提供するものである。

【0009】 この際、溶解又は膨潤させる溶媒は化学感応膜材料溶液と同じ溶媒であり、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上であることが好ましい。

【0010】

【作用】 化学感応膜材料溶液を滴下し、常温大気中に放置させて自然乾燥させた化学感応膜をその溶解又は膨潤溶媒雰囲気中に放置すると膜が溶解又は膨潤することにより流動し易くなり、その溶媒の揮発をゆっくりコント

ロールできるので、表面を均らすことができる。また、加熱処理することにより化学感応膜は軟化して流動し易くなり、その冷却速度をコントロールできるので表面が均らされる。このようにして膜形状の均一化がなされる。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を図面に基いて説明する。まず、図1、2に示すように、紙ポリエステル基板1上に接着された銅箔をフォトリソグラフィック法によりパターンニングし、2 $\mu$ mのダイヤモンドスラリーにより鏡面に研磨し、細長面を離間して突き合わせ状態に配置した所定形状の銅電極1a、1bを形成した。

【0012】次に市販の脱脂剤による脱脂、及び陰極電解脱脂を行なった後、水洗した。この後市販の光沢銀めっき液（日本高純度化学（株）製、JPCテンペレレジストAGR（2））に温度30℃に保持したまま浸漬し、白金めっきチタンメッシュを陽極として、陰極電流密度10A/dm<sup>2</sup>（単位デシメートル当たりのアンペア）で2分30秒間電解めっきを施し、厚さ10～15 $\mu$ mの銀層2a、2bを形成した。

【0013】この後、出力回路装置と接続される接点部が塩化銀化されないようにマスキングしてから、0.1規定の塩酸中で、上記銀層を形成した電極を作用極、白金電極を対極、銀・塩化銀電極を比較電極とし、ポテンシオスタット、ファンクションジェネレーターを用い、初期電位80mVに60秒間保持した後、初期掃引方向をカソード方向とし、-1500mVまで掃引し、折り返し80mVまで掃引速度50mV/secで掃引し、その後、350mVから引く150mVの間を掃引速度20mV/secで5サイクル掃引し、予備的に微粒子の塩化銀層を形成する。その後0.1規定の塩酸中でこの予備的に塩化銀層を形成した電極を陽極、白金めっきチタンメッシュを陰極とし、陽極電流密度0.23A/dm<sup>2</sup>（単位デシ平方メートル当たりのアンペア）で2分40秒間電解化成処理し、上記銀層2a、2bの相対する端部上に塩化銀層3a、3bを形成した。このようにして1a、2a、3aからなる標準電極と、1b、2b、3bからなる検体液測定電極が形成される。

【0014】上記塩化銀層3a、3b上の相対する端部寄りの一部分と、露出している上記銀層2a、2bをプローブの接点部として残してエポキシ樹脂で絶縁膜4を形成して前者に凹部を形成し、更にこの絶縁膜4にこれら凹部とこれらの間、及び電極及び絶縁膜4の両端側部分を残して、前者に対応する細長孔6を有する堤体7を形成する。

【0015】上記細長孔6内にナトリウムイオンフォアであるBis（12-CROWN-4）、膜溶媒であるオルトニトロフェニルオクチルエーテル（o-NPOE）、担体である塩化ビニル共重合体を含有するテトラヒドロフラン（THF）溶液を滴下し、常温、大気中で溶媒を揮発させ、ナトリウムイオン感応膜8を形成し

た。このようにしてナトリウムセンサプレート部品ができあがる。

【0016】次にコック付き密閉容器内に、THFを一定量入れ、容器内をTHF飽和雰囲気としておく。この中に、上記イオン感応膜8を形成したナトリウムセンサプレート部品を収容し、ナトリウムイオン感応膜が十分に溶解した後、容器のコックを開きながら、徐々にTHFを揮散させ、2時間以上かけてゆっくりとイオン感応膜を再生した。

【0017】このようにして得られたナトリウムイオン感応膜表面の写真を図3に示す。この写真から、ナトリウムイオン感応膜表面には局所的な凹凸がないことがわかる。図示省略したが、細長孔6内において膜形状は均一であり、また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムセンサプレートについても膜形状はほぼ同一であることが確認された。膜形状が均一であれば膜厚もそれぞれの厚さにおいて均一となり、バラツキが少なくなる。

【0018】このナトリウムセンサプレート部品の上記堤体7の上にさらにシート体を貼りつけて上部堤体9を設けて、上記凹部に対応する窓部9a、9bと、液体の連絡孔9cを形成した。これにより差動式ナトリウムイオンセンサプレートを完成した。

【0019】この差動式ナトリウムイオンセンサプレートは、それぞれの窓部9a、9bに標準液、検体液を滴下し、さらに上記露出した銀層の電極を図示省略した出力回路装置に接続することによりその含有イオン濃度差に応じた出力値を得ることができる。この差動式ナトリウムイオンセンサプレートの窓部9a、9bに同一濃度（ナトリウムイオン濃度[Na<sup>+</sup>]=140mM）の試薬溶液を滴下し、出力値のバラツキ（ $\Delta E$ 、理想的には $\Delta E=0$ ）を測定したところ、 $\Delta E<0.5$ mVとなる確率は、90%以上であった。

【0020】比較例1

実施例1において、THFによるイオン感応膜の再生処理を行わないこと以外は同様にしてナトリウムイオンセンサプレート部品を作製し、これを用いて同様に差動式ナトリウムイオンセンサプレートを作製した。ナトリウムイオンセンサプレート部品のイオン感応膜の表面の写真を図5に示す。この写真から、イオン感応膜に局所的に凹凸があることがわかる。しかも細長孔6内の図示省略した部分についても凹凸がみられ、細長孔6内に形成したイオン感応膜の形状は均一ではなかった。また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムイオンセンサプレートについても膜形状はばらばらであり、形状の同一性はみられなかった。差動式ナトリウムイオンセンサプレートについて実施例1と同様に $\Delta E$ を測定したところ $\Delta E<0.5$ mVとなる確率は、50%以上であった。

【0021】実施例2

5

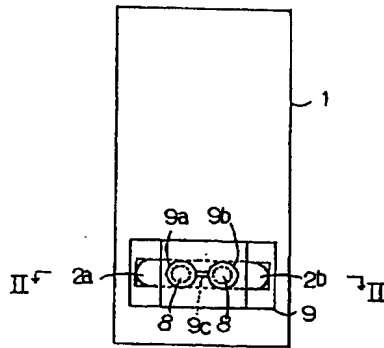
実施例1と同様にしてナトリウムイオンセンサプレート部品を作製し、これを100℃のオープン中に入れ、ナトリウムイオン感応膜を熱により溶融した。イオン感応膜の表面状態が改善されるよう十分に溶融するには15分要した。この後オープンより取り出し、自然放冷し、ナトリウムイオン感応膜を再生した。このようにして得られたナトリウムイオン感応膜表面の写真を図4に示す。この写真から、ナトリウムイオン感応膜表面には凹凸がないことがわかる。図示省略したが、細長孔6内において膜形状は均一であり、また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムセンサプレートについても膜形状はほぼ同一であることが確認された。この後実施例1と同様にして差動式ナトリウムイオンセンサプレートを作製し、 $\Delta E$ の測定を行ったところ、 $\Delta E < 0.5 \text{ mV}$ となる確率は、90%以上であった。

【0022】上記はイオン感応膜の材料溶液と同じ溶媒を用いたが、イオン感応膜を溶解できる溶媒、膨潤できる溶媒であっても良く、溶媒は複数混合して用いても良い。また、加熱処理はイオン感応膜のガラス転移温度、軟化温度、溶融温度のみならずその他の温度でも良く、温度が低ければ時間を要するが、温度が高ければ時間は短くてすむことが一般的に言える。

【0023】上記は例としてナトリウムイオン感応膜について述べたが、カリウム、カルシウム、マグネシウム、水素イオン感応膜等他種のイオン感応膜等の化学感応膜についても同様のことがいえる。

【0024】

【図1】



6

【発明の効果】本発明によれば、化学感応膜を溶解又は膨潤させる溶媒雰囲気中に化学感応膜を放置して再生させるか、化学感応膜を加熱処理して再生したので、一枚の化学感応膜内において膜形状を均一とすることができ、また、同一手法を用いて形成した他の化学感応膜間においてもその膜形状をほぼ均一とすることができ、この化学感応膜を用いた化学センサーの出力値のバラツキを少なくすることができる。これにより製品の歩留まりを向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの上面図である。

【図2】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートのII-II断面図である。

【図3】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

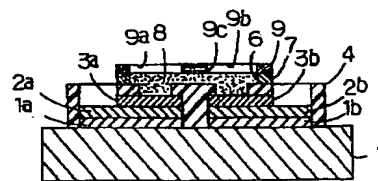
【図4】本発明の他の実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

【図5】比較例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

#### 【符号の説明】

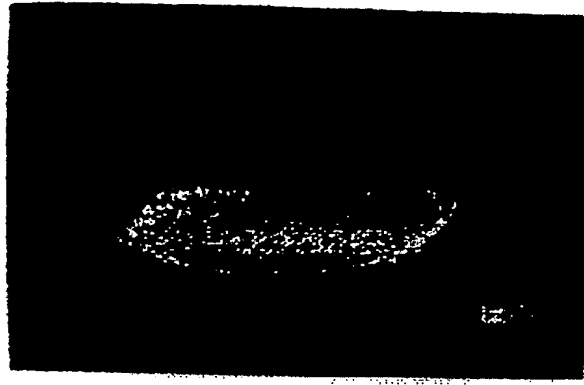
- 1 基板
- (1a, 2a, 3a) 標準電極
- (1b, 2b, 3b) 検体液測定電極
- 8 ナトリウムイオン感応膜

【図2】



【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真





【図5】

図面代用写真



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年3月1日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】化学センサー及びセンサープレートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をする化学センサーの製造方法。

【請求項2】 加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項1記載の化学センサーの製造方法。

【請求項3】 化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をするセンサープレートの製造方法。

【請求項4】 加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上である請求項3記載のセンサープレートの製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、血液等の検体液のイオン濃度を測定する化学センサー及びその部品のセンサープレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】血液等の検体液のイオン濃度を測定するには、基板上にイオン感応膜を形成した検体液測定電極と基準電極を一对にして設け、これらの電極の先端側に窓部を形成するように絶縁膜で覆い、これらの窓部に基準液、検体液を滴下し、イオン導電状態にした状態で、それぞれの電極を測定回路に接続して基準液と検体液の濃度差に基づく電位差を測定する、いわゆる差動式イオンセンサーが知られている。

【0003】このイオンセンサーを製造するには、先の出願で提案したように、例えば紙ポリエステル絶縁基板上に厚さ35 $\mu$ mの銅箔を張りつけた、いわゆるプリント配線基板を、フォトリソグラフィック法等により銅片の細長片を離間して突き合わせ状態に配置して一对としたものからなる所定形状の導電パターンにエッチングし、そのパターンの銅片の表面を必要に応じて鏡面研磨する。ついで、市販の光沢銀メッキ浴を用いて電解メッキし、10～15 $\mu$ m程度の銀層を形成する。さらに塩酸溶液中に浸漬し、電解化成処理をすることにより銀層表面に数 $\mu$ mの塩化銀層を形成する。

【0004】次に、各一对の塩化銀層の相対するそれぞ

れの端部の一部を残して表面をエポキシ樹脂等の樹脂からなる絶縁膜で被覆し、窓部を形成する。これらの対をなす窓部及びその間を残し、これに対応する細長孔を形成してさらに絶縁膜の上に堤体を形成する。そして、イオノフォアと呼ばれる大環状化合物やイオン交換樹脂等を含むイオン感応材料溶液を上記窓部を含む細長孔に滴下し、乾燥させて窓部の塩化銀層の上にイオン感応膜を形成する。このように、塩化銀層の必要部分のみにイオン感応膜を形成する方法は、上記の塩化銀層を形成した後、その全体に上記の如くイオン感応膜を形成するよりも、イオノフォア等の高価な材料を多く用いないことにより無駄が少ないという利点がある。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、イオン感応材料溶液を滴下し、その塗布膜を窓部の塩化銀層の上に形成する際に、この塗布膜の乾燥を大気中常温で放置することにより行い、溶剤が揮発することにより行っている。そのため、溶媒の揮発速度が速すぎたり、また、雰囲気温度等の周囲の状況で溶媒の揮発速度が一定せず、乾燥塗膜の膜厚にバラツキが生じ、これをイオン感応膜として用いたイオンセンサーではその出力電位にバラツキが生じ、規格外のものを不良品とすると歩留まり低下の原因となっていた。

【0006】本発明の目的は、必要な部位のみに化学感応膜材料溶液を滴下することにより化学感応膜を形成する際に膜形状のバラツキを少なくし、出力のバラツキの少ない化学センサー及びセンサープレートを提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組設け、検体液の特定物の濃度を測定できるようにした化学センサーの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をする化学センサーの製造方法を提供するものである。

【0008】また、化学感応膜を被覆した検体液測定電極と、基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたセンサープレートの製造方法において、上記化学感応膜をこの化学感応膜材料の溶液の滴下により形成し、かつその塗布膜の化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をするセンサープレートの製造方法を提供するものである。

【0009】この際、加熱処理は化学感応膜のガラス転移温度以上であることが好ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下の実施例により説明する。その実施例から分かるように、化学感応膜材料溶液を滴下し、常温大気中に放置させて自然乾燥させた化学感応膜

を加熱処理することにより化学感応膜は軟化して流動し易くなり、その冷却速度をコントロールできるので表面が均らされる。このようにして膜形状の均一化がなされる。

#### 【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を図面に基いて説明する。まず、図1、2に示すように、紙ポリエステル基板1上に接着された銅箔をフォトリソグラフィック法によりパターニングし、2 $\mu$ mのダイヤモンドスラリーにより鏡面に研磨し、細長面を離間して突き合わせ状態に配置した所定形状の銅電極1a、1bを形成した。

【0012】次に市販の脱脂剤による脱脂、及び陰極電解脱脂を行なった後、水洗した。この後市販の光沢銀めっき液（日本高純度化学（株）製、JPCテンペレレジストAGR（2））に温度30℃に保持したまま浸漬し、白金めっきチタンメッシュを陽極として、陰極電流密度10A/dm<sup>2</sup>（単位デシメートル当たりのアンペア）で2分30秒間電解めっきを施し、厚さ10～15 $\mu$ mの銀層2a、2bを形成した。

【0013】この後、出力回路装置と接続される接点部が塩化銀化されないようにマスキングしてから、0.1規定の塩酸中で、上記銀層を形成した電極を作用極、白金電極を対極、銀・塩化銀電極を比較電極とし、ポテンシオスタット、ファンクションジェネレーターを用い、初期電位80mVに60秒間保持した後、初期掃引方向をカソード方向とし、-1500mVまで掃引し、折り返し80mVまで掃引速度50mV/secで掃引し、その後、350mVから-150mVの間を掃引速度20mV/secで5サイクル掃引し、予備的に微粒子の塩化銀層を形成する。その後0.1規定の塩酸中でこの予備的に塩化銀層を形成した電極を陽極、白金めっきチタンメッシュを陰極とし、陽極電流密度0.23A/dm<sup>2</sup>（単位デシ平方メートル当たりのアンペア）で2分40秒間電解化成処理し、上記銀層2a、2bの相対する端部に塩化銀層3a、3bを形成した。このようにして1a、2a、3aからなる標準電極と、1b、2b、3bからなる検体液測定電極が形成される。

【0014】上記塩化銀層3a、3b上の相対する端部寄りの一部分と、露出している上記銀層2a、2bをプローブの接点部として残してエポキシ樹脂で絶縁膜4を形成して前者に凹部を形成し、更にこの絶縁膜4にこれら凹部とこれらの間、及び電極及び絶縁膜4の両端側部分を残して、前者に対応する細長孔6を有する堤体7を形成する。

【0015】上記細長孔6内にナトリウムイオノフォアであるBis（12-CROWN-4）、膜溶媒であるオルトニトロフェニルオクチルエーテル（o-NPOE）、担体である塩化ビニル共重合体を含有するテトラヒドロフラン（THF）溶液を滴下し、常温、大気中で溶媒を揮発させ、ナトリウムイオン感応膜8を形成し

た。このようにしてナトリウムセンサプレート部品ができあがる。

【0016】このようにして得られたナトリウムイオンセンサプレート部品を100℃のオープン中に入れ、ナトリウムイオン感応膜を熱により溶解した。イオン感応膜の表面状態が改善されるよう十分に溶解するには15分要した。この後オープンより取り出し、自然放冷し、ナトリウムイオン感応膜を再生した。このようにして得られたナトリウムイオン感応膜表面の写真を図3に示す。この写真から、ナトリウムイオン感応膜表面には凹凸がないことがわかる。図示省略したが、細長孔6内において膜形状は均一であり、また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムセンサプレートについても膜形状はほぼ同一であることが確認された。

【0017】この後、このナトリウムセンサプレート部品の上記堤体7の上にさらにシート体を貼りつけて上部堤体9を設けて、上記凹部に対応する窓部9a、9bと、液体の連絡孔9cを形成した。これにより差動式ナトリウムイオンセンサプレートを完成した。

【0018】この差動式ナトリウムイオンセンサプレートは、それぞれの窓部9a、9bに標準液、検体液を滴下し、さらに上記露出した銀層の電極を図示省略した出力回路装置に接続することによりその含有イオン濃度差に応じた出力値を得ることができる。この差動式ナトリウムイオンセンサプレートの窓部9a、9bに同一濃度（ナトリウムイオン濃度 $[Na^+] = 140mM$ ）の試薬溶液を滴下し、出力値のバラツキ（ $\Delta E$ 、理想的には $\Delta E = 0$ ）を測定したところ、 $\Delta E < 0.5mV$ となる確率は、90%以上であった。

#### 【0019】比較例1

実施例1において、加熱処理を行わないこと以外は同様にしてナトリウムイオンセンサプレート部品を作製し、これを用いて同様に差動式ナトリウムイオンセンサプレートを作製した。ナトリウムイオンセンサプレート部品のイオン感応膜の表面の写真を図4に示す。この写真から、イオン感応膜に局部的に凹凸があることがわかる。しかも細長孔6内の図示省略した部分についても凹凸がみられ、細長孔6内に形成したイオン感応膜の形状は均一ではなかった。また、同一手法で作製した同じロットの他のナトリウムイオンセンサプレートについても膜形状はばらばらであり、形状の同一性はみられな

かった。差動式ナトリウムイオンセンサプレートについて実施例1と同様に $\Delta E$ を測定したところ $\Delta E < 0.5mV$ となる確率は、50%以上であった。

【0020】加熱処理はイオン感応膜のガラス転移温度、軟化温度、溶解温度のみならずその他の温度でも良く、温度が低ければ時間を要するが、温度が高ければ時間は短くて済むことが一般的に言える。

【0021】上記は例としてナトリウムイオン感応膜について述べたが、カリウム、カルシウム、マグネシウム、水素イオン感応膜等他種のイオン感応膜等の化学感応膜についても同様のことがいえる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明によれば、化学感応膜を軟化させて表面を均らす加熱処理をして再生したので、一枚の化学感応膜内において膜形状を均一とすることができ、また、同一手法を用いて形成した他の化学感応膜間においてもその膜形状をほぼ均一とすることができ、この化学感応膜を用いた化学センサーの出力値のバラツキを少なくすることができる。これにより製品の歩留まりを向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの上面図である。

【図2】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートのII-II断面図である。

【図3】上記実施例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

【図4】比較例の差動式ナトリウムイオンセンサプレートの再生イオン感応膜の表面の写真である。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- (1a、2a、3a) 標準電極
- (1b、2b、3b) 検体液測定電極
- 8 ナトリウムイオン感応膜

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

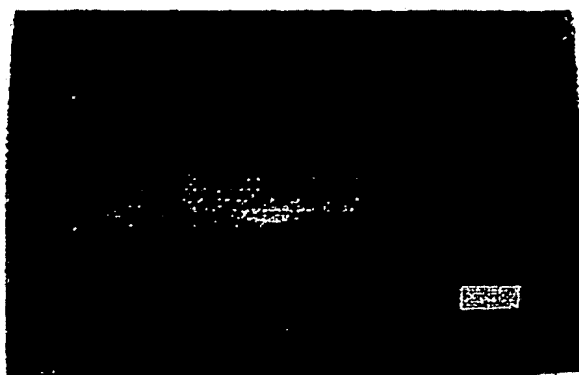
図面代用写真



【手続補正3】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図4】

図面代用写真



【手続補正4】  
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5  
【補正方法】削除